Methylierung und Kondensation des Phloroglucin-dicarbonsäureesters.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

Von
Kurt Dziengel
aus Berlin.

Tag der Promotion: 9. Dezember 1930.
Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 1930.

73

Referenten:

Professor Dr. Schlenk

Professor Dr. Stock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0131

Theoretischer Teil.

Die im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Methylderivate des Phloroglucin-dicarbonsäureesters gewähren auf Grund ihrer Eigenschaften einen neuen Einblick in die Tautomerieverhältnisse dieses Esters. Im zweiten Teil werden den durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Phloroglucin-dicarbonsäuredimethylester erhaltenen Kondensationsprodukten die im ersten Abschnitt gewonnenen Anschauungen zugrunde gelegt.

1888 entdeckte Bally [1]) die Tautomerie des Esters, indem er daraus ein Triacetat des Trioxybenzoldicarbonsäureesters und ein Trioxim des Triketo-hexamethylen-dicarbonsäureesters darstellte.

Später wurde der Ester, gelegentlich umfassenderer Tautomerie-Untersuchungen, zweimal erwähnt.

So prüften Hantzsch und Dollfus [2]) sein Verhalten gegen Ammoniak, das sie allgemein als Reagens auf Keto-Enol-Desmotropie verwandten. Vereinigte sich eine fragliche Substanz unter Salzbildung mit Ammoniak, so lag ein Enol vor, fand keine Vereinigung statt, so enthielt die Substanz keine Enolgruppe. Ammoniak reagierte selbst mit den schwächsten Phenolen. Bei der Untersuchung des Phloroglucin-dicarbonsäureesters fanden sie, daß er selbst im Verteilungsapparat vollkommen indifferent gegen Ammoniak war. Sie gaben ihm also die Struktur eines reinen Ketons.

Die in Salzan fixierte Enolform konnten sie während einiger Sekunden auf folgende Art nachweisen: Der Ester wurde in 3 Mol kalter Natronlauge gelöst, die Lösung unter Kühlung

---

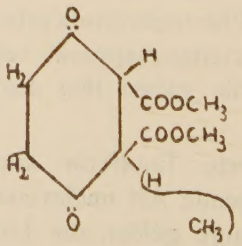
[1]) Ber. 21, 1767 (1888).
[2]) Ber. 35, 245 (1902).

mit 3 Mol Salzsäure neutralisiert und der ausgefallene Ester sofort mit Äther bei —15° aufgenommen. Leitete man jetzt Ammoniak ein, so entstand eine starke Fällung, die in weniger als ½ Minute schon verschwand und auf keine Art wieder zu erzeugen war. Der Ester hatte sich also bereits in so kurzer Zeit selbst unter ungünstigsten Bedingungen (starke Kälte) vollkommen ketisiert.

Ein zweites Mal wurden seine Tautomerieerscheinungen von Michael und Smith[3]) untersucht. Sie verwandten die tertiären Amine als allgemeine Reaktionsmittel auf desmotrope Keto-Enolformen und stellten auf Grund empirischer Ergebnisse die Regel auf: Verbindet sich der Körper mit tertiären Aminen zu Produkten, die mit Salzsäure die Muttersubstanz wieder liefern, so liegt ein Enolderivat vor. Der Phloroglucin-dicarbonsäureester reagierte mit Triäthylamin, seine Acidität war aber nicht groß genug, um auch mit der schwächeren Base Triisomylamin zu reagieren. Das Ergebnis war hier im Gegensatz zu Hantzsch und Dollfus folgendes: daß der Ester in freiem Zustande mindestens eine Hydroxylgruppe, also vermutlich Keto- und Enolgruppen gemischt enthält. —

Durch Methylierung des Esters in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat konnte ich nachweisen, daß er, obwohl er als Salz natürlich Enolstruktur besitzt, in dieser Lösung ein Keton als Produkt bildete. Die eintretenden Methyle gingen also an die C-atome des Kerns.

Für diese C-alkylierung läßt sich eine sehr nahe Parallele zeigen in der Arbeit von B. Helferich[4]).



[3]) A. 363, 56 (1908).
[4]) Ber. 54, 155 (1921).

Für den Cyclohexan 1,4 dion 2,3 dicarbonsäureester, einem dem Phloroglucin-dicarbonsäureester ähnlich konstituierten Körper konnte Helferich nachweisen, daß die eingeführte Methylgruppe in den Kern eintrat. Das entstandene Produkt war nicht mehr enolisierbar.

Ich erhielt nun bei der Methylierung des Phloroglucin-dicarbonsäureesters stets ein Gemisch von 2 Produkten und zwar bei Anwendung von wenig Natronlauge (2 Mol) und wenig Dimethylsulfat (2 Mol) vorwiegend ein Monomethylderivat, bei Anwendung von mehr Lauge (3 Mol) und mehr Sulfat (3 Mol) vorwiegend ein Dimethylderivat. Ein Tri- und Tetramethylderivat konnte nicht mit Dimethylsulfat und Lauge gewonnen werden. Beide Substanzen reagierten bei der Zeiselschen Analyse nur mit den 2 Oxyäthylen der Carboxylgruppen, genau wie der ursprüngliche Ester selbst; ein Beweis dafür, daß die eingeführten Methyle in der Tat an den Kohlenstoff gegangen waren.

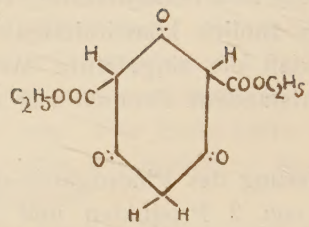
Für diese Ketisierung der Phenole bei Eintritt organischer oder unorganischer Gruppen brachte in den letzten Jahren W. Fuchs [5]) Beispiele. An einer Reihe von Phenolen (Hydrochinon, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol) stellte er fest, daß sie als ungesättigte cyclische Ketone in Reaktion treten können. Sein Reaktionsmittel war $NaHSO_3$. Es entstanden Verbindungen mit den Phenolen, deren Schwefelsäuregruppen nicht in einfacher Weise abgespalten werden konnten. Zur Erklärung dieser und weiterer Tatsachen nimmt W. Fuchs an, daß die primär entstandenen Schwefelsäureester eine Umlagerung in die isomere Form, nämlich die Sulfonsäuren, erfahren.

Die strukturelle Formulierung der entstandenen Methylderivate läßt drei Möglichkeiten zu (Formel II, III, IV).

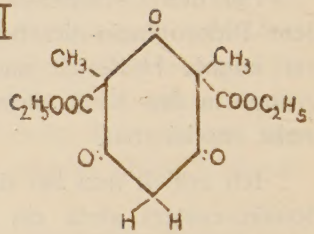
---

[5]) Ber. 52, 2281. Ber. 54, 245.
Ber. 53, 886. Ber. 55, 658.

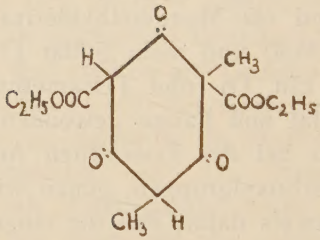
I



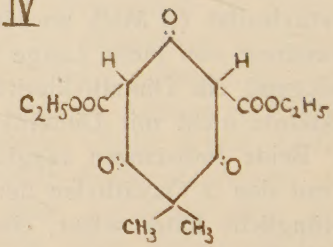
II



III



IV



Die Tatsache, daß durch Methylieren in alkalischer Lösung höchstens zwei Methylgruppen eingeführt werden, nötigt zur engeren Wahl. Formel III scheidet aus der Diskussion aus; denn da die beiden carboxyl-benachbarten Wasserstoffe höchstwahrscheinlich gleichwertig miteinander sind und ebenso die beiden Wasserstoffe der CH_3-Gruppe, so würde aus diesem Formelbild notwendigerweise das Auftreten eines Tri- und Tetra-methylderivates folgen.

Es bleibt also nur noch die Wahl zwischen II und III. Erwägt man, daß der Ester in alkalischer Lösung primär als Enol reagiert, daß ganz allgemein die Carboxyl-Gruppen einen erschwerenden bzw. verhindernden Einfluß auf die Methylierbarkeit ihrer benachbarten Phenolhydroxyle ausüben, und daß nun andererseits im Phloroglucin für die parallele CH_3-Gruppe die Methylierbarkeit nachgewiesen ist, so besteht die größte Wahrscheinlichkeit, daß der Formel IV sowohl die Konstitution des Mono-, wie des Dimethyl-phlorogluclin-dicarbonsäureesters zu entnehmen ist. Beide Körper reagierten, wie der Ester selbst, mit alkoholischer Eisenchloridlösung.

Die Auffassung der Eisenchloridreaktion als Charakteristikum der Enole ist durch die Arbeiten von K. H. Meyer und von Knorr

am Acetessig- und Bernsteinsäureester endgültig bestätigt worden. Diese Tatsache an sich widerspricht zwar meinen bisherigen Ergebnissen, aber es ist zu berücksichtigen, daß das Eisenchlorid selbst enolisierend auf Ketone wirkt und also nicht in jedem Fall ein einwandfreies Charakteristikum für Enole ist. Von der Voraussetzung reiner Ketonkonstitution für beide Methylderivate ausgehend, erklärt sich die Farbreaktion ohne weiteres durch die vom Eisenchlorid bewirkte Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Enols.

Ein anderes färbendes Reagens dieser Gruppe, conc. Salpetersäure, gibt mit keinem der beiden Methylderivate Farbreaktion. Wohl aber reagiert sie mit dem Phloroglucin-dicarbonsäureester selbst, wobei die im 2. Teil der Arbeit behandelten Kondensationsprodukte entstehen. Diese Unfähigkeit der Methylderivate, sich zu kondensieren, läßt sich also durch die Annahme einer reinen Ketonstruktur sehr gut erklären. Bei Annahme einer Enolstruktur oder einer gemischten mit Keto- und Enolgruppen würde Kondensation eintreten.

Die beiden Methylderivate zeigten so verschiedene Löslichkeit — in verdünnter Natronlauge einerseits, in sehr schwach saurer Lösung andererseits—, daß sie hierdurch sehr gut voneinander getrennt werden konnten. Der Monomethylester fiel schon aus schwächer alkalischer Lösung aus, während der Dimethylester selbst aus ganz schwach saurer Lösung noch nicht ausfiel, sondern erst bei Anwesenheit von etwa 1% Säure sich langsam auszuscheiden begann. Die Erklärung ist nur möglich durch die Annahme mehrerer tautomerer Formen, in denen die Ester in alkalischer Lösung vorliegen, oder durch den graduell verschieden starken Einfluß der eintretenden Methylgruppen auf das Molekül. Ich nehme an, daß der ketisierende Einfluß der eintretenden Methyle am stärksten beim Monomethylderivat ist, und daß er beim Dimethylderivat bedeutend schwächer ist. Der entstehende Monomethylester muß also infolge seiner größeren Ketisierungstendenz seine Natriumatome viel eher abspalten, sich umsetzen und ausfallen, als der Dimethylester.

Statt des Dimethylsulfates wurde zur Ausführung der Methylierungen auch Methyljodid in ganz ähnlicher Weise an-

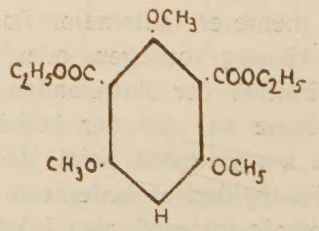
gewandt. Die Ausbauten waren aber viel geringer. Ließ man Methyljodid mit Natronlauge bei höherer Temperatur auf den Ester wirken, so trat Zersetzung ein.

Die Äthylester-Gruppen[6]) des Phloroglucin-dicarbonsäureesters wurden durch mehrtägige Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak durch Methylgruppen ersetzt. Der so entstandene Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester wurde den gleichen Versuchen unterworfen. Er gab die parallelen Mono- und Dimethylderivate, die sich in bezug auf Eigenschaften und Theorie mit den entsprechenden Derivaten des Dicarbonsäure-diäthylesters deckten.

Auf einem ganz andern Wege konnte ich den O-trimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester erhalten, nämlich durch Einwirkung von ätherischem Diazomethan auf den trocknen Ester. Die Eigenschaften der neuen Substanz waren:

1. Sie reagierte weder mit alkoholischem Eisenchlorid,
2. noch mit conc. Salpetersäure.
3. In Laugen war sie unlöslich.
4. Die Zeiselbestimmung ergab 5 Oxyalkylgruppen auf 1 Mol.

Es kommt also nur nachstehende Formel eines 3 fach methylierten Enols in Betracht, die in der Tat alle aufgezählten Eigenschaften erklärt. Da der Äther keine freie Hydroxylgruppe hat, kann er kein Natriumsalz bilden, ist also unlöslich in Laugen. Aus demselben Grunde reagiert er auch nicht mit Eisenchlorid oder Salpetersäure.



Da der Trimethyläther aus dem festen Phloroglucin-dicarbonsäureester entsteht, ist letzterer ein Triphenol.

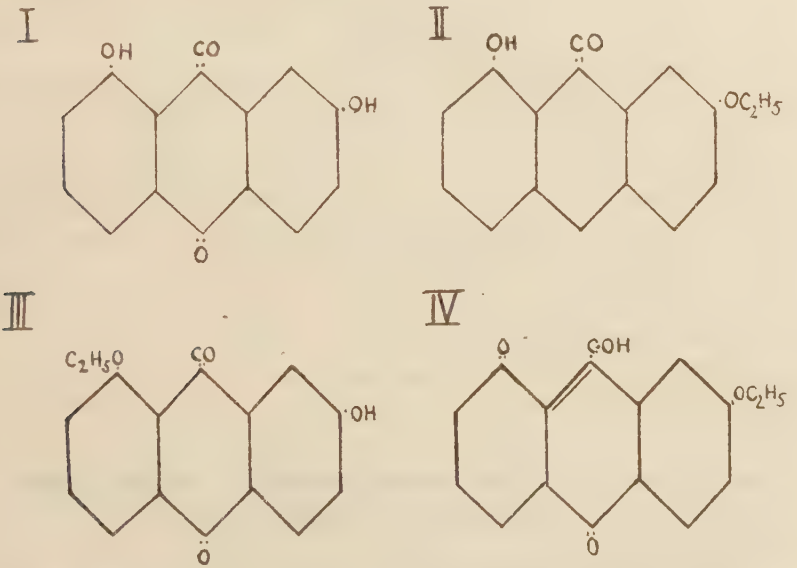
---

[6]) H. Leuchs, Ber. 43, 1248 (1910).

Aus dem Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester wurde in der gleichen Weise der Trimethyläther hergestellt. Er war in jeder Beziehung Analogon und Bestätigung des eben Ausgeführten.

Bei beiden Darstellungen bildeten sich in der ätherischen Lösung identische, amorphe Flocken, die in allen Lösungsmitteln außer Tetralin unlöslich waren, einen Kohlenstoffgehalt von über 80% hatten, und nur aus Diazomethan entstanden waren.

Die beiden Keto- und Enolformen der beschriebenen Methylderivate lassen sich entfernt vergleichen mit dem beim Euxanthon von Herzig[7]) dargestellten beiden isomeren Monoäthyläthern. Er erhielt einen gelben, in Alkalien unlöslichen (II) und einen weißen, in Alkalien löslichen Äther:



Schon im Jahre 1891 sprach er dem gelben unlöslichen Äther eine chinoide Struktur zu (IV).

Um festzustellen, ob während der Behandlung mit Sulfat und Lauge Verseifung zu befürchten ist, wurde Phloroglucindicarbonsäureester $C_{12}O_7H_{11}$ in Portionen von je 1 g 24 Std.

---

[7]) Ber. 41, 3894 (1910).

bei gewöhnlicher Temperatur mit Natronlauge van variiernder Menge und Konzentration verseift. Bei diesen Versuchen stieg die Konzentration von 1n-NaOH bis 10n-NaOH, die Mengen hielten sich zwischen 3,7 und 22 ccm Lauge.

Es zeigte sich, daß Stärke und Menge der Lauge so gut wie keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktionen hatten, denn die Verseifung betrug in jedem Fall durchschnittlich 10 Gew.% des angewandten Esters. Von großem Einfluß aber war die Temperatur:

bei 0 (11 ccm 1n-NaOH) wurde in 24 Stunden nichts verseift,
bei 18° (11 ccm 1n-NaOH) wurden in 24 Stunden 10 Gew.% verseift,
bei 100 (11 ccm 1n-NaOH) wurden in 10 Minuten 72 Gew.% verseift.

Auch die Verseifungszahlen bei 100° zeigten keinen besonderen Einfluß auf den Ester in bezug auf Menge und Stärke der Lauge.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist, daß Methylgruppen in zweifacher Weise den Phloroglucin-dicarbonsäureester substituieren:

1. Mit Dimethylsulfat und Lauge entsteht ein Mono- und Dimethylderivat eines Ketons.
2. Mit Diazomethan in ätherischer Lösung entsteht der Trimethyläther des Trienols.

Kondensation des Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylesters $C_{10}O_7H_{10}$ mit conz. Salpetersäure.

Die Tatsache, daß bei der Nitrierung von Phenolen mit Salpetersäure gefärbte Produkte entstehen, ist eine ganz allgemeine. Aber die Isolierung und Aufklärung dieser gefärbten Stoffe ist erst verhältnismäßig selten versucht worden. So stellten zwar Decker und Solonina[8]) vor 25 Jahren aus Thymoläthyläther mit Eisessig-Salpetersäure eine tiefblaue Verbindung her,

[8]) Ber. 35, 3217 (1902).

der sie die Formel eines zweifachen Oxoniumnitrates beilegten, aber einen sicheren Konstitutionsnachweis erbrachten sie nicht. Jobst und Hesse [9]) gewannen vor 45 Jahren aus Phloroglucintrimethyläther und Salpetersäure einen tiefblauen Stoff, das Hexamethyl-dinitro-diphloroglucin. Dieser Körper wurde später von Mannich [10]) reduziert, und zwar seiner Meinung zum Hexamethoxy-diphenylamin.

In mehreren Arbeiten untersuchte H. Leuchs die bei der Nitrierung des Phloroglucin-dicarbonsäureester mit Salpetersäure entstehenden gefärbten Produkte und kam zu dem Ergebnis, daß Diphenylamine entstehen mit teils benzoiden, teils chinoiden oder laktonartigen Ringen.

Später fand K. H. Meyer [11]) ebenfalls, daß das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anisol entstehende gefärbte Produkt auf ein Molekül je einen Benzol- und Chinonring besitzt.

Die von H. Leuchs [12]) in zwei Arbeiten beschriebenen Kondensationsprodukte sind solche des Äthylesters $C_{12}H_7O_{14}$. Die vorliegende parallele Arbeit untersucht die damaligen Hauptergebnisse, indem sie den auch schon im 1. Teil der Arbeit genannten Methylester $C_{10}O_7H_{10}$ zum Ausgangspunkt nimmt. Sie bestätigt, mit geringen Ausnahmen, die in der etwas veränderten chemischen Natur des Esters liegen, im wesentlichen die früheren Ergebnisse.

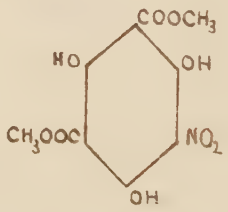
Bei der Einwirkung von conz. Salpetersäure auf den Ester $C_{10}O_7H_{10}$ erhielt ich ein Gemisch violett gefärbter Produkte. Dieses Gemisch enthielt den Nitroester (I) und einen braunen (II) und gelben Ester (III). Die beiden letzteren sind kompliziert zusammengesetzt. Nämlich 2 Moleküle Ester sind in ihnen durch die Iminogruppe verbunden, sodaß Diphenylamine entstehen. Die Trennung des farblosen Nitroesters von den gefärbten Produkten gelang im Gegensatz zu dem früher beschriebenen Wege, nämlich durch Auskochen mit Äther (die Kondensationsprodukte sind in Äther unlöslich), in meinem Falle nur unvollkommen.

---

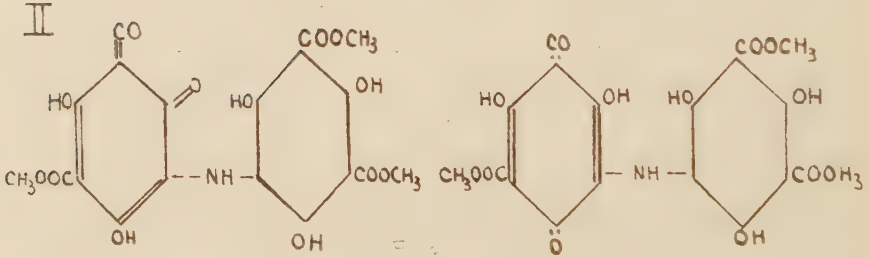
[9]) A. 199, 47 (1879).
[10]) A. 272, 501.
[11]) Ber. 52, 1476 (1919).
[12]) Ber. 41, 4171 (1908). Ber. 43, 1239 (1910).

Da ich aber feststellte, daß der Nitroester besonders in der Kälte in Salpetersäure viel schwerer löslich ist, als die beiden andern Körper, konnte ich ihn durch Absaugen auf Pulvergewebe sehr gut trennen. Aus dem Filtrat wurde durch Verdünnen mit Wasser das Gemisch der beiden gefärbten Ester ausgeschieden, die sich nach dem Trocknen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig trennen ließen.

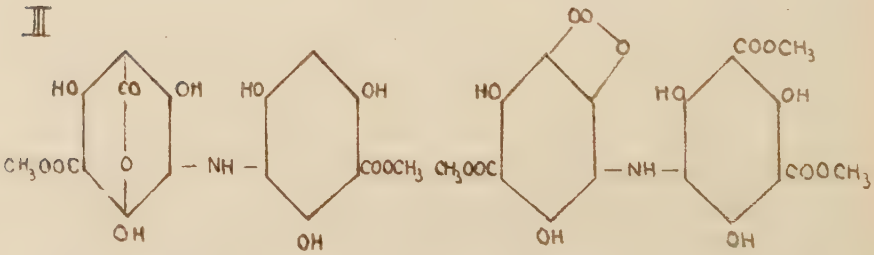
I



II



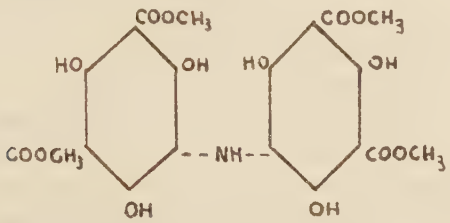
III



Alle Formeln zeigen Enolstruktur. Dies stimmt mit der Auffassung, die im 1. Teil dieser Arbeit aus dem Entstehen des O-Trimethylesters gewonnen wurde, überein, nämlich daß der feste Phloroglucin-dicarbonsäureester ein Phenol ist. Auch sind diese Kondensationsprodukte schon in Wasser etwas löslich (durch das Alkali des Glases), sehr leicht aber in verdünnten Laugen. Aus den Zeiselbestimmungen folgt für das Chinon wie

für das Lakton die Anwesenheit von 3 Oxymethylgruppen für ein Molekül (M. G. 465). Chinon und Lakton sind isomer. Hier wie auch bei den späteren Zeiselbestimmungen ergaben sich Differenzen, die bis zu 3% über dem theoretischen Wert lagen. Vermutlich spaltet sich die „:CO"-Gruppe ab und wird durch die Jodwasserstoffsäure reduziert. Für den braunen Körper ist eine chinoide Struktur anzunehmen, da er äußerst leicht, schon durch kochenden Methylalkohol reduziert wird. Für den gelben Körper dagegen wird die Laktonformel gewählt, da er selbst gegen schweflige Säure sehr beständig ist.

Zur Erklärung der Bildungsweise der Diphenylamine wird angenommen, daß primär der Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester $C_{20}H_{19}O_{14}N$ entsteht.



Er ist die Zwischenstufe bei der Einwirkung der Salpetersäure auf den Phloroglucin-dicarbonsäureester. Seine weitere Umsetzung besteht in einfacher Abspaltung von 1 Mol Alkohol, d. h. es findet Oxydation statt. Dabei steht es noch dahin, ob die ortho- oder die paraständige Hydroxylgruppe ihren Wasserstoff abgibt und Umlagerung zu einem der beiden Chinone einerseits, zu einem der beiden Laktone andererseits stattfindet.

Dieser Tetracarbonsäureester $C_{20}H_{19}O_{14}N$ konnte übrigens nicht bei dieser Versuchsanordnung isoliert werden, wurde aber auf anderem unten zu schildernden Wege rein dargestellt.

Das Verhältnis der entstehenden drei Stoffe zueinander hing sehr von der Temperatur und der Dauer des Einwirkens ab. Auch in bezug auf das gleiche Produkt wiesen die Ausbeuten ganz erhebliche Differenzen auf, besonders der Nitroester zeigte starke Schwankungen. Im 1. Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 2 Stunden aus 1,8 g Ester und 20 ccm

conz. Salpetersäure nur 0,1 g Nitroester gebildet, während im 3. Versuch bei 0—5° innerhalb 12 Stunden aus 15 g Ester 8 g Nitroester gewonnen wurden. In der Kälte ist also die Bildungsgeschwindigkeit des Nitroesters größer als die der Diphenylamine. Bei gewöhnlicher Temperatur verschiebt sich aber das Verhältnis: Der Nitroester wird ebenso schnell wie er entsteht, reduziert, man erhält vorwiegend Kondensationsprodukte. Im 3. Versuch bei 0—5° entstanden aus 15 g Ester in 12 Stunden 6,1 g Chinon (brauner Körper) und 0,4 g Lakton (gelber Körper). Dieses für das Lakton ungünstige Verhältnis konnte durch Änderung in der Versuchsanordnung nicht verbessert werden. Beim 1. wie beim 3. Versuch wurde das Ausgangsprodukt restlos umgesetzt. Als man aber im 2. Versuch 1,8 g Ester bei 10—15° nur 2 Stunden lang mit Salpetersäure behandelte, waren noch $^2/_3$ unveränderter Ester vorhanden, erst $^1/_3$ des Ausgangsesters hatte sich umgesetzt. Zu allen Versuchen wurde auf je 1,8 g Ester 20 ccm conz. Salpetersäure genommen.

Der gelbe und der braune Körper wurden auch noch in fast gleicher Ausbeute auf eine andere Weise dargestellt. Hierüber wird später berichtet.

Der Nitroester konnte noch auf einem etwas modifizierten Wege dargestellt werden. Auf 3 g Phloroglucin-dicarbonsäureester ließ man 45 ccm Salpetersäure bei Gegenwart von 3 g Harnstoff einwirken. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig 2mal bis 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel auf Wasserzusatz der Nitroester aus. Auf diese Weise wurde er frei von Kondensationsprodukten erhalten.

Dieser Versuch war auch insofern interessant, als er den Einfluß, den die nitrosen Gase auf die Oxydation und Kondensation des Esters haben, zeigte. Entstanden diese nitrosen Gase in nicht zu großen Mengen und wurden sie schnell zersetzt (durch Harnstoff), so fand lediglich eine nitrierende Einwirkung der Salpetersäure, keine oxydierende und kondensierende statt.

Der so dargestellte Nitroester war rötlich gefärbt und wurde durch Kochen mit Äthylalkohol von diesen Verunreinigungen befreit. Ganz anders nun wirkte heißer Methylalkohol. Arbeitete man nämlich in offenen Gefäßen, so färbte sich der Nitroester

schnell violett, es trat offenbar Kondensation ein. Kochte man den Nitroester jedoch im Rückflußkühler mit Methylalkohol, so trat selbst nach Stunden keine Reaktion ein.

Die Übereinstimmung mit dem oben geschilderten Erklärungsversuch über das Entstehen der Kondensationsprodukte ist augenscheinlich. Dort wirkt der Sauerstoff der Salpetersäure oxydierend und abspaltend, hier wird derselbe Effekt durch den Luftsauerstoff erreicht.

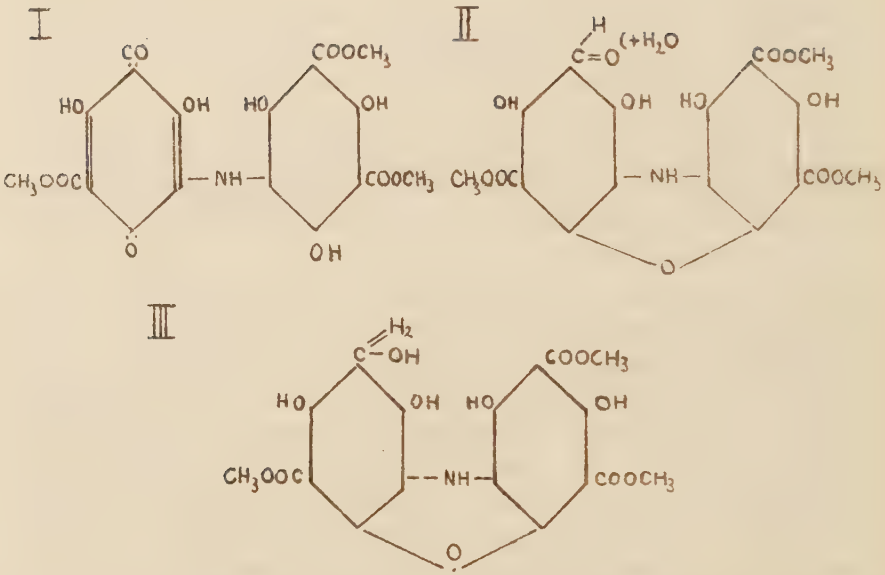
Aus dem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Phloroglucin-dicarbonsäureester entstehenden getrockneten Reaktionsprodukt wurde der Nitroester durch Extraktion mit Äther herausgelöst. Aber nur ein kleiner Prozentsatz ließ sich auf diese Weise lösen, trotzdem der Nitroester an sich in warmem Äther sehr leicht löslich ist. Der mit den Kondensationsprodukten gemischte Nitroester erfährt also durch den Äther eine Umwandlung, die ihn unlöslich macht. Wieweit hierbei die Gegenwart der gefärbten Stoffe eine Rolle spielt, vermag ich nicht zu entscheiden. Sie ist auf jeden Fall von Einfluß. Wird nämlich der aus Ester und Salpetersäure entstehende Nitroester in der Kälte von der die Kondensationsprodukte enthaltenden Salpetersäure abgesaugt und getrocknet, so ist er vollkommen und leicht in Äther löslich. Im übrigen zeigt er stets die gleichen Eigenschaften; es handelt sich also nicht um zwei Modifikationen.

Der Nitroester gehört seiner Struktur nach in die Reihe der im 1. Abschnitt behandelten Ester. Er ist ein Phenol mit freien Hydroxylgruppen und zeigt keine Ketisierungstendenz. Er reagiert sowohl mit Eisenchlorid und nach längerem Einwirken auch mit Salpetersäure und ist in sehr verdünnter und in stärkerer Lauge löslich.

Reduktion des Chinons[13]) $C_{19}H_{15}O_{13}N$.

Das Chinon wurde schon durch kochenden Alkohol, besser aber durch Einleiten von schwefliger Säure in 90%ige essigsaure Lösung zum Aldehyd $C_{19}H_{15}O_{12}N$ reduziert.

[13]) H. Leuchs, Ber. 43, II, 1245 (1910).



Unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen geht das linke Formelbild von I aus der chinoiden in die benzoide Form II über. Es entsteht ein glänzend bronzebraun gefärbter Körper. Seine Aldehydnatur erweist er dadurch, daß er durch Zink und Eisessig zum gelben Alkohol III reduziert wird. Im Schmelzpunktrohr verliert er bei 110°, in der Trockenpistole schon bei 100 ein Molekül Kristallwasser; dabei geht seine Farbe in ziegelrot über. Dieser ziegelrote Aldehyd ist nur in trocknem Zustande beständig; an der Luft nimmt er wieder ein Molekül Wasser auf und geht in den bronzebraunen Aldehyd über.

Aus der Zeiselanalyse ergeben sich für den Aldehyd drei Oxymethylgruppen. Auch hier findet man, wie beim Chinon, mehr als 2% über dem theoretischen Wert. Mit Alkali gekocht zersetzt er sich unter Bildung von Ammoniak.

Die nächste Reduktionsstufe, der Alkohol $C_{19}H_{17}O_{12}N$, kann sowohl aus dem Aldehyd wie auch aus dem Chinon dargestellt werden. Ich gewann ihn durch Reduktion des Chinons mit Zink und Eisessig. Durch Schütteln in der Maschine wurde die Reaktion wesentlich beschleunigt.

Der entstandene Alkohol IV war intensiv goldgelb gefärbt, enthielt aber bedeutende Mengen Zink so fest gebunden, daß diese selbst durch mehrmalige Umkristallisation nicht zu entfernen waren. Längeres Stehen mit Salzsäure trennte jedoch das Zink vollkommen vom Alkohol, sodaß die qualitative Probe befriedigte und der Analysenwert mit der Theorie übereinstimmte. Die Zeiselbestimmung ergab für das Molekül drei Oxymethylgruppen; auch hier überschritt der gefundene Wert den theoretischen um etwa 2,5%. Der Alkohol vermochte nicht, wie der rote Aldehyd, Kristallwasser aufzunehmen.

Reduktion des Nitroesters.[14])

Ich reduzierte den Nitroester in Methylalkohol in der Hitze mit Zink und Salzsäure. Das entstandene Aminchlorhydrat wurde mit Wasser ausgefällt und durch siedendes Wasser von der Salzsäure befreit. Aber dieser Aminoester enthielt noch Zink chemisch gebunden, sodaß es weder durch Umkristallisieren, noch durch heiße Salzsäure oder Kaliumferrocyanid entfernt werden konnte. Durch Natriumacetatlösung und späterhin besser noch durch Natronlauge gelang die Abspaltung des Zinks. Der Aminoester wurde mittels Chloroform ausgeschüttelt, war aber selbst in Chloroform- oder Alkohollösung so labil, daß er auf keinem Wege rein zu erhalten war. Er bildete schon in diesen Lösungen nach kurzer Zeit violette Kondensationsprodukte, schneller noch, wenn man versuchte, im Vakuum einzudampfen.

Der Amino - phloroglucin - dicarbonsäure - dimethylester ($C_{10}H_{11}O_7N$) ist im Gegensatz zu dem in früheren Arbeiten beschriebenen Äthylester in freiem Zustande nicht existenzfähig, in Lösungen hält er sich nur, wenn sie verdünnt sind und auch dann nur kurze Zeit.

Der Kondensationsvorgang, dem der Aminoester zustrebt, kann hier so modifiziert werden, daß das oben bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Ester $C_{10}H_{10}O_7$ geschilderte Zwischenprodukt erhalten wird. Während der Aminoester also

---

[14]) H. Leuchs, Ber. 41, 4183 (1908).

in Chloroform- oder Alkohollösung die bekannten violetten Produkte liefert, kondensiert er sich im Eisessig zum Hexaoxydiphenylamin-tetracarbonsäureester $C_{20}H_{19}O_{11}N$, dessen Strukturbild auf Seite 15 gegeben wurde. Während also bisher bei jeder Kondensation durch den Oxydationsvorgang eine OCH_3-Gruppe abgespalten wurde, findet der ganz analoge Vorgang hier ohne Oxydation statt.

Die Zeiselbestimmung gab etwa 1,5 % mehr OCH_3 als die Theorie verlangt.

Notwendigerweise gelangte man nun von diesem isolierten Zwischenprodukt wieder zu dem früher beschriebenen Chinon und Lakton. Ich erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure das Gemisch des braunen und gelben Körpers. Aber die Ausbeuten für beide Substanzen waren hier fast gleich, während bei dem oben beschriebenen Versuch etwa 15 mal soviel Chinon als Lakton entstand. Die Erklärung ist wohl die, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Ester $C_{20}H_{19}O_{11}N$ der Vorgang viel einfacher ist; der ganze Versuch dauert deshalb auch nur 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur. Es findet lediglich Abspaltung einer $HO \cdot CH_3$-Gruppe statt und in zweiter Phase Umlagerung zum Chinon oder Lakton. Wahrscheinlich ist es der einfachere Vorgang, der bedingt, daß die eine entstehende Substanz nicht einen besonders großen Vorsprung vor der andern ähnlich konstituierten bekommt. Jedenfalls sind, vom Tetracarbonsäureester ausgehend, die Reaktionsbedingungen für das Lakton fast ebenso günstig, wie für das Chinon.

Die Ergebnisse des 2. Teiles dieser Arbeit sind:

Die Bestätigung der wesentlichen Eigenschaften und Strukturen der von H. Leuchs aus dem Phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester mit Salpetersäure erhaltenen Produkte dadurch, daß ich am Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester dieselben Erscheinungen nachwies.

Die bei der Kondensation entstehenden Produkte sind — neben dem Nitroester — Diphenylamine, von denen ein Ring benzoide, der andere lakton- bzw. chinonartige Form hat.

Versuche.

C-Monomethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester.

1. Versuch:

a) 2,7 g ($^1/_{100}$ Mol) Phloroglucin-dicarbonsäureester wurden in 30 ccm n-Natronlauge ($^3/_{100}$ Mol) gelöst und hierzu 3,78 g Dimethylsulfat ($^3/_{100}$ Mol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Eiskübel unter gelegentlichem Schütteln dauernd auf 0° gehalten. Schon nach etwa einer halben Stunde waren, als man eine Probe unter dem Mikroskop beobachtete, die ersten dünnen, langen Kristallnadeln zu bemerken, die nun im Verlauf von 36 Stunden mehrmals abgesaugt wurden. Als das Dimethylsulfat verbraucht war und die Lösung nach weiterem, längeren Stehen klar blieb, wurde sie mit Salzsäure neutralisiert, wobei eine letzte Fällung erhalten wurde. Die Ausbeute betrug nach dem Waschen mit Alkohol 1,2 g (42 %). Der Schmelzpunkt lag zwischen 80° und 90°. Konzentrierte Salpetersäure wurde von der so gewonnenen Substanz nicht gefärbt; unveränderter Ester war also nicht mehr vorhanden.

b) C-Dimethyl-phloroglucin-dicarbonsäureester.

Die neutralisierte Lösung wurde in der Kälte vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, worauf augenblicklich eine starke Fällung ganz feiner Kristalle eintrat. Nach dem Absaugen wurde die Lösung noch stärker sauer gemacht und gab nach 48 Stunden eine zweite schwache Fällung. Die gesamte Ausbeute betrug nach dem Waschen mit Alkohol 0,4 g (13%). Konzentrierte Salpetersäure gab keine Reaktion. Der Schmelzpunkt lag etwa zwischen 130° und 140°. Wurde, um die erste Fällung zu erhalten, zuviel Salzsäure auf einmal hinzugegeben, so fiel der Dimethylester als Öl aus.

2. Versuch:

a) Dieselbe Menge Ester wurde in nur $^2/_{100}$ Mol Lauge gelöst, zuerst nur $^1/_{100}$ Mol Dimethylsulfat hinzugegeben und nach 6 Stunden die entstandene Kristallmasse abgesaugt. Nun wurde ein zweites $^1/_{100}$ Mol Sulfat hinzugefügt, die Fällungen mehrmals abgesaugt, und nach 12 Stunden ein drittes $^1/_{100}$ Mol zugesetzt. Die Temperatur wurde immer auf 0° gehalten, da sonst nur saure Reaktion eintrat. Die Ausbeute betrug nach dem Waschen mit Alkohol 1,7 g (60%). Die Substanz gab keine Reaktion mit conz. Salpetersäure. Der Schmelzpunkt lag zwischen 80° und 90°.

b) Die neutralisierte Lösung wurde wie im 1. Versuch mit Salzsäure behandelt. Es stellten sich die gleichen Ergebnisse ein wie dort, nur die Ausbeute betrug in diesem 2. Versuch, in dem ja nur $^2/_{100}$ Mol Lauge zur Reaktion kamen, weniger, nämlich 0,1 g (3%) Dimethylester.

3. Versuch:

a) Dieselbe Menge Ester kam mit $^2/_{100}$ Mol Lauge und $^1/_{100}$ Mol Methyljodid, das in Methylalkohol gelöst war, bei 0° und unter häufigem Schütteln zur Reaktion. Erst nach 24 Stunden wurde ein geringer Niederschlag abgesaugt. Die Hauptmenge fiel bei der Neutralisation der Lösung aus. Die mit Alkohol gewaschene Ausbeute betrug nur 28%. Der Schmelzpunkt lag zwischen 68° und 80°. Conz. Salpetersäure gab keine Reaktion.

b) Die neutralisierte Lösung wurde wie im 1. Versuch mit Salzsäure behandelt. Die Ergebnisse waren die gleichen wie dort. Die Ausbeute betrug nach dem Waschen 0,25 g (8%).

4. Versuch:

Dieselbe Menge Ester wurde in $^3/_{100}$ Mol Lauge gelöst und hierzu auf einmal $^4/_{100}$ Mol Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach 24stündigem Schütteln in der Schüttelmaschine war noch unverändertes Sulfat vorhanden. Die Neutralisation ergab nur sehr wenig Monomethylderivat 0,1 g. Beim Ansäuern fiel das Dimethylderivat in erheblicher Menge aus, es wurde abgesaugt,

nach 48 Stunden wurde eine zweite Fällung abgesaugt. Die gesamte Ausbeute betrug nach dem Waschen mit Alkohol 1,4 g (46%). Das sonstige Verhalten war gleich dem, wie es im 1. Versuch unter b) beschrieben ist.

5. Versuch:

Dieselbe Menge Ester wurde in $^3/_{100}$ Mol Lauge gelöst und mit 10 ccm einer methylalkoholischen Lösung von $^3/_{100}$ Mol Methyljodid versetzt. Die Reaktion fand während 3 Stunden auf dem Wasserbade statt. Die Ausbeuten waren ganz unbedeutend. Der malonesterartige Geruch während des Versuches zeigte die Zersetzung an.

C-Monomethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol zeigten alle so gewonnenen Produkte den konstanten Schmelzpunkt 96°—97°. Für die Analyse wurde die so gereinigte Substanz vom Schmelzpunkt 96 —97° hier, wie auch in den folgenden Fällen über Schwefelsäure getrocknet.

0,0926 g Subst.: 0,1856 g CO_2 0,0465 g H_2O

0,1142 g Subst. (nach Zeisel): 0,1874 g AgJ

für $C_{13}H_{16}O_7$ ber.: C 54,93 H 5,63 $(OC_2H_5)_2$ 31,69

(M. G. 284) gef.: C 54,66 H 5,58 $(OC_2H_5)_2$ 31,45.

Dieser Monomethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester ist farblos, schmilzt bei 96°—97°, kristallisiert in langen, dünnen Nadeln und ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in Petroläther und warmem Alkohol. In verdünnten Säuren ist er unlöslich, in Alkalien und Sodalösung sehr leicht löslich.

Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung wie Phloroglucin-dicarbonsäureester selbst rubin bis dunkelrot-violette Farbe.

Conz. Salpetersäure wird nicht gefärbt, im Gegensatz zum Ausgangsprodukt, das mit Salpetersäure violette Farbe gibt.

C-Dimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester.

Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus heißem Alkohol umkristallisiert. Konst. Schmelzpunkt: 146 —147 .

0,1390 g Subst.: 0,2866 g CO_2 0,0745 g H_2O

0,1415 g Subst. (nach Zeisel): 0,2169 g AgJ

für $C_{11}H_{18}O_7$ ber.: C 56,37 H 6,04 $(OC_2H_5)_2$ 30,20

(M. G. 298) gef.: C 56,23 H 5,95 $(OC_2H_5)_2$ 29,37.

Der Dimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester schmilzt bei 146 —147°. Er ist farblos und leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigester und warmem Alkohol. In verdünnten Säuren ist er unlöslich, in Alkalien und Sodalösung sehr leicht löslich. Salpetersäure wird schwach gelblich gefärbt, Eisenchlorid in alkoholischer Lösung rotbraun.

C-Monomethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester.

Ausgangspunkt der Methylierung war der Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester [15]), der aus dem Äthylester durch mehrtägige Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak entstand.

Die Versuche wurden hier in derselben Weise wie beim Äthylester ausgeführt. Die Ausbeuten wiesen keine nennenswerten Unterschiede auf. Alle Reaktionen, sowohl die bei der Darstellung als auch die der Identifikation zeigten die gleichen Ergebnisse, wie sie beim entsprechenden Äthylester beschrieben wurden.

Für die Analyse wurde das Monomethylderivat zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert.

0,0885 g Subst.: 0,1674 g CO_2 0,0375 g H_2O

0,1119 g Subst. (nach Zeisel): 8,57 ccm n 10 $AgNO_3$

für $C_{11}H_{12}O_7$ ber.: C 51,56 H 4,69 $(OCH_3)_2$ 24,22

(M. G. 256) gef.: C 51,58 H 4,71 $(OCH_3)_2$ 23,75.

Der Dimethylester schmilzt bei 137 —138° und kristallisiert in farblosen, langen Nadeln.

---

[15]) H. Leuchs, Ber. 43, 11 (1248).

C-Dimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester.

Dieser Ester ist in bezug auf Darstellung, Ausbeute, Adentitätsreaktionen ein vollkommenes Analogon des entsprechenden oben beschriebenen Dimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylesters.

Für die Analyse wurde das Produkt zweimal aus heißem Methylalkohol umkristallisiert.

0,0923 g Subst.: 0,1801 g CO_2 0,0433 g H_2O
0,1260 g Subst. (nach Zeisel): 9,27 ccm n/10 $AgNO_3$
für $C_{12}H_{14}O_7$ ber.: C 53,33 H 5,18 $(OCH_3)_2$ 22,96
(M. G. 270) gef.: C 53,22 H 5,21 $(OCH_3)_2$ 22,81.

Dieser Ester schmilzt bei 141°—142° und kristallisiert in farblosen Nadeln. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel, Alkalien, Eisenchlorid, conz. Salpetersäure ist gleich dem des oben beschriebenen Dimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylesters.

O-Trimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester.

0,5 g trockner Äthylester $C_{12}H_{14}O_7$ wurde mit 0,7—0,8 g Diazomethan in 20 ccm ätherischer Lösung behandelt. Das Diazomethan wurde nach v. Pechmann durch Überdestillieren von 3 ccm Nitrosomethylurethan in 20 ccm Äther mit 1,2 Raumteilen 25%iger methylalkoholischer Kalilösung dargestellt. Es wurde direkt auf den trocknen Ester destilliert, der sich in der ätherischen, gelben Lösung nach einigem Umschütteln löste. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht leicht verschlossen stehen. Am nächsten Morgen war die Lösung fast entfärbt. Sie wurde von 0,05 g amorphen Flocken filtriert und dann sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden war die ätherische Lösung soweit eingeengt, daß das methylierte Produkt in dicken, sechsseitigen Tafeln auskristallisierte. Diese wurden abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute: 0,4 g.

Für die Analyse wurde das Produkt zweimal aus 20 ccm heißem Methylalkohol umkristallisiert. Die Menge betrug dann nur noch 0,15 g. Sie wurde über Phosphorpentoxy bei 100° getrocknet.

0,0771 g Subst.: 0,1628 g CO_2 0,0448 g H_2O
0,1008 g Subst. (nach Zeisel): 0,3507 g AgJ

für $C_{15}H_{20}O_7$ ber.: C 57,69 H 6,41 $(OCH_3)_3$ 29,81
(M. G. 312) gef.: C 57,59 H 6,45 $(OCH_3)_3$ 27,59
ber.: $(OC_2H_5)_2$ 28,84
gef.: $(OC_2H_5)_2$ 26,64.

Dieser Trimethylester schmilzt bei 90—91°. Er ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Äther, Petroläther, Alkohol und Methylalkohol. Er reagiert weder mit Eisenchlorid noch mit conz. Salpetersäure und ist in Alkalien unlöslich. Kristallform: schwere, sechsseitige Tafeln.

Die zuerst aus der Lösung abgeschiedene und filtrierte amorphe Substanz zeigte sich in allen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich; nur in heißem Tetralin und Dekalin löste sie sich leicht, fiel aber beim Erkalten wieder amorph aus. Schmelzpunkt: 120°—125°. Auch kochende Salpetersäure löste nichts.

0,0972 g Subst.: 0,2872 CO_2 0,1146 g H_2O
gef.: C 80,58
H 13,10

O-Trimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester.

Auf 0,5 g trocknen Methylester $C_{10}H_{10}O_7$ ließ man 0,7—0,8 g Diazomethan in 20 ccm Äther aus 3 ccm Nitosomethylurethan destillieren. Die gelbe Lösung blieb über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Am nächsten Morgen war sie fast entfärbt. Die amorphen Flocken wurden abgesaugt (0,2 g); die ätherische Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand (0,35 g) in 100 ccm Methylalkohol aufgenommen. Durch allmähliches vorsichtiges Eindampfen wurden zwei Kristallisationen erhalten. Die Ausbeute der ersten betrug 0,15 g vom Schmelzpunkt 115°—130°, die der zweiten 0,1 g vom Schmelzpunkt 100°—110°. Die Kristalle hatten die Form schwerer, vierseitiger Tafeln.

Für die Analyse wurden 1,5 g vom Schmelzpunkt 115°—130° aus 4 ccm heißem Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 120°—121°.

0,0811 g Subst.: 0,1631 g CO_2 0,0412 g H_2O
0,0632 g Subst. (nach Zeisel): 11,01 ccm n 10 $AgNO_3$

für $C_{12}H_{16}O_7$ ber.: C 54,93 H 5,63 $(OCH_3)_3$ 54,58
(M. G. 284) gef.: C 54,85 H 5,65 $(OCH_3)_3$ 54,00.

Der Trimethyläther $C_{18}H_{16}O_7$ schmilzt bei 120—121°. Er kristallisiert in vierseitigen Tafeln und ist sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, heißem Eisessig und Essigester, ziemlich schwer in Methylalkohol, Äther und heißem Petroläther. In verdünnter Natronlauge ist er unlöslich, in heißer 5-n Lauge löst er sich ein wenig. Weder Eisenchlorid noch conz. HNO_3 geben Farbenreaktionen. Die amorphe Substanz war identisch mit der beim Äthylester auftretenden. Sie hatte den Schmelzpunkt 120°—121°.

Verseifung des Phloroglucin-dicarbonsäureesters $C_{12}H_{14}O_7$.

Die Versuche wurden ausgeführt, indem auf je 1 g Ester die unten angegebenen Mengen Natronlauge zur Einwirkung kamen. Nach Beendigung der Versuchszeit wurde mit Salzsäure neutralisiert. Die verseiften Anteile blieben in Lösung; der noch unverseifte Ester fiel aus. Er wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, bei 100 getrocknet und gewogen:

1 g Ester 24 Std. bei 18° in:

		unveränd. Ester:
3 Mol	1 n-NaOH (11 ccm 1 n)	0,90 g
6 Mol	1 n-NaOH (22 ccm 1 n)	0,90 g
2 Mol	2 n-NaOH (3,7 ccm 2 n)	0,83 g
6 Mol	6 n-NaOH (3,7 ccm 6 n)	0,94 g
10 Mol	10 n-NaOH (3,7 ccm 10 n)	0,90 g

1 g Ester 24 Stdt. bei 0° in:

3 Mol	1 n-NaOH (11 ccm 1 n)	1,02 g

1 g Ester 10 Min. bei 100° in:

3 Mol	1 n-NaOH (11 ccm 1 n)	0,28 g
6 Mol	6 n-NaOH (3,7 ccm 6 n)	0,18 g
10 Mol	10 n-NaOH (3,7 ccm 10 n)	0,23 g

Einwirkung von conc. Salpetersäure auf den Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester.

1. Versuch:[16])

1,8 g feingepulverter Ester wurden in 3 Portionen bei gewöhnlicher Temperatur in 20 ccm conc. Salpetersäure eingetragen. Unter Violettfärbung und Bildung nitroser Gase ging der Ester in Lösung und gleichzeitig erschienen feine violette Kristallnadeln. Nach zweistündigem Stehen bei 15° wurde das Reaktionsgemisch in 100 ccm Wasser in dünnem Strahl eingegossen, wonach eine braune amorphe Masse abfiel, welche abgesaugt und mit Wasser solange gewaschen wurde, bis letzteres durch Violettfärbung die Abwesenheit von Säure anzeigte. Ausbeute 1,9 g.

Das getrocknete, pulverisierte Produkt wurde 2 Stunden am Rückflußkühler mit 60 ccm absol. Äther ausgezogen, die Lösung filtriert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus heißem Methylalkohol 2 mal umkristallisiert. Man erhielt 0,1 g eines hellbraunen Produktes vom Smp. 173—176°, das später als Nitro-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester identifiziert wurde.

Die beim Auskochen mit Äther zurückgebliebene rotbraune Substanz zeigte nach 2maligem Umkristallisieren aus heißem Benzol den Smp. 203—204°. Die Ausbeute betrug 1,0 g; Kristallform: Prismen.

2. Versuch:

1,8 g Ester wurden bei einer Temperatur von 10—15° in der gleichen Weise mit conc. Salpetersäure behandelt und die Reaktion nach 2 Stunden unterbrochen. Die Ätherextraktion lieferte 1,2 g unveränderten Ester. Der in Äther unlösliche Teil war in Benzol nicht vollkommen löslich. Es konnte eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz abgesaugt werden, die im 3. Versuch in besserer Ausbeute erhalten wurde.

3. Versuch:

15 g Ester wurden in 3 Portionen bei 0—5° in 160 ccm conc.

---

[16]) H. Leuchs, Ber. 41, 111 (4176).

Salpetersäure eingetragen. Da nun bei früheren Versuchen auch mehrmalige Ätherextraktion nicht den gesamten Nitroester aus dem Rohprodukt herauslöste, wurde eine neue Trennungsmethode in Anwendung gebracht, die auf der Schwerlöslichkeit des Nitroesters in kalter conc. Salpetersäure beruht.

Als man nun nach 10stündiger Einwirkung das Reaktionsgemisch auf Pulvergewebe absaugte, blieb auf dem Gewebe der nach dem Auswaschen mit Wasser fast weiße Nitroester zurück. Zum Filtrat wurden nur 60 ccm Wasser gegeben, worauf noch weiter 0,5 g Nitroester fast weiß ausfielen, während der braune und gelbe Körper noch vollständig in Lösung blieben. Die Ausbeute des getrockneten Rohproduktes betrug 8 g, ihr Smp. war 171—173°.

Das Filtrat wurde in dünnem Strahl in 1 Ltr. eiskaltes Wasser gegossen und die ausgefallene braune, amorphe Masse abgesaugt. Die Ausbeute nach dem Trocknen betrug 6,5 g. Sie enthielt sowohl das Chinon wie auch das gelbe Lakton. Um beide Substanzen zu trennen, wurde das braune Produkt mit 400 ccm Eisessig gekocht. Das Chinon ging in Lösung und zurück blieben 0,4 g eines gelben Produktes vom Smp. 275—280°, das unten näher beschrieben wird.

Für die Analyse wurde das Chinon 2 mal aus 100 Raumteilen heißem Benzol umkristallisiert und in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 100° und 15 mm getrocknet. Smp. 203—204°.

0,0946 g Subst.: 0,1697 g CO_2 0,0292 g H_2O
0,0776 g Subst. (nach Zeisel): 5,70 ccm n 10 $AgNO_3$

für $C_{19}H_{15}O_{13}N$	ber.:	C 49,03	H 3,23	$(OCH_3)_3$ 20,00
(M. G. 465)	gef.:	C 48,92	H 3,43	$(OCH_3)_3$ 22,76.

Das Chinon kristallisiert in braunen derben Nadeln und ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, ziemlich schwer in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Substanz ist in conc. Salpetersäure leicht löslich, sehr leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren. In Wasser ist sie schwach löslich mit blauer Farbe (durch das Alkali des Glases). Die conzentrierten Lösungen sind undurchsichtig, von blau-violetter bis blau-roter Farbe.

Nitro-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester.

Der mit Äther ausgezogene Anteil des Reaktionsgemisches von Phloroglucin-dicarbonsäureester und Salpetersäure wurde aus 20 Raumteilen heißem Alkohol zweimal umkristallisiert und für die Analyse in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 100° und 15 mm getrocknet.

0,1111 g Subst.: 0,1707 g CO_2 0,0332 g H_2O

0,1374 g Subst.: 590 ccm N (15°, 755 mm)

für $C_{10}H_9O_9N$ ber.: C 41,80 H 3,13 N 4,87

(M. G. 287) gef.: C 41,90 H 3,31 N 4,95.

Die Substanz kristallisiert lanzettförmig, ist farblos und schmilzt bei 175°—176°. Sie ist in Petroläther sehr schwer, in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich, in Äthylalkohol in der Hitze sehr leicht und ferner sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester. Sie löst sich leicht in Soda und Alkalien mit orangeroter Farbe und fällt beim Ansäuern aus dieser Lösung als weißes Kristallmehl aus. Eisenchlorid gibt rubinrote Färbung.

Der Nitroester wurde auch noch auf eine andere Weise dargestellt:

3 g Harnstoff wurden feingepulvert in 45 ccm conc. Salpetersäure eingetragen und in 3 Portionen 3 g Phloroglucin-dicarbonsäureester zugefügt. Unter häufigem Schütteln wurde auf dem Wasserbade bis 80° erwärmt. Nachdem sich alles unter Rotfärbung der Salpetersäure gelöst hatte, wurde abgekühlt und noch einmal bis auf 80° erwärmt. Das Reaktionsgemisch durfte nur sehr vorsichtig und immer nur einige Minuten erwärmt werden, weil andernfalls unter Violettfärbung Kondensation des Esters eintrat und das Nitroprodukt in nur ganz minimalen Mengen gebildet wurde. Auch hing der Erfolg wesentlich von der feingepulverten Beschaffenheit des Esters ab, da sonst der Lösungsvorgang verzögert wurde und Kondensation eintrat. Nachdem sich das Reaktionsgemisch zum zweiten Male abgekühlt hatte, wurde aus ihm der rötlich gefärbte Nitroester durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Er wurde abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und dann

zweimal mit 10 ccm Äthylalkohol ausgekocht. Die Ausbeute betrug 2,2 g (70% der Theorie). Schmelzpunkt 170°—174°.

Nahm man zum Auskochen Methylalkohol, so bildeten sich violette Kondensationsprodukte. Die Einwirkung der Luft war hierbei von Bedeutung; wurde nämlich der Nitroester am Rückflußkühler mit Methylalkohol gekocht, so veränderte sich während 5 Stunden nichts. Der Nitroester zeigt ein merkwürdiges Verhalten gegen Äther. In reinem Zustande ist er in kaltem Äther leicht, in heißem sehr leicht löslich, sucht man ihn aber aus dem trocknen Reaktionsprodukt, das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucin-dicarbonsäureester entsteht, mit Äther auszukochen, so geht er selbst nach stundenlangem Kochen in großem Ätherüberschuß nur zum kleinen Teil in Lösung.

Reduktion des Chinons[17]) $C_{19}H_{15}O_{13}N$.

Es wurden zwei Reduktionsstufen erhalten: Der Aldehyd $C_{19}H_{15}O_{12}N$ und der Alkohol $C_{19}H_{17}O_{12}N$.

Schon längeres Kochen mit Alkohol reduziert das Chinon, und zwar steht die Ausbeute im direkten Verhältnis zur Dauer der Einwirkung. Da das Chinon jedoch in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und der Aldehyd ebenfalls (1:1000), wird das Arbeiten, schon um nur mäßige Ausbeuten zu erlangen, sehr umständlich. Das Chinon wurde daher mit schwefliger Säure reduziert.

3 g Chinon wurden in 600 ccm 90%iger Essigsäure gelöst und in diese Lösung 2 Stunden hindurch ein ziemlich starker Strom SO_2 eingeleitet. Die Lösung ließ man 16 Stunden stehen und saugte dann von einem starken braunen Kristallbrei ab, worauf das Einleiten 2 Stunden lang wiederholt wurde. Das Reaktionsgemisch blieb diesmal 48 Stunden stehen, bevor von einer zweiten Kristallisation abgesaugt wurde. Eine dritte Fraktion wurde noch durch Verdünnen mit Wasser erhalten. Die Gesamtausbeute betrug 2,6 g (87% der Theorie). Die Farbe der Substanz ist braun und glänzend wie Bronze. Getrocknet zeigt

---

[17]) H. Leuchs, Ber. 43. 11, 1245.

sie ziegelrote Farbe. Für die Analyse wurde sie aus 2000 Teilen heißem Methylalkohol umkristallisiert und in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 100° getrocknet.

0,0946 g Subst.: 0,1758 g CO_2 0,0271 g H_2O

0,0806 g Subst. (nach Zeisel): 6,00 ccm n 10 $AgNO_3$

für $C_{19}H_{15}O_{12}N$ ber.: C 50,68 H 3,34 $(OCH_3)_3$ 20,71

(M. G. 449) gef.: C 50,68 H 3,18 $(OCH_3)_3$ 23,07.

Die Substanz hat, an der Luft getrocknet, bronzebraune Farbe. Im Schmelzpunktrohr wird sie bei etwa 170° ziegelrot. Sie kristallisiert in langen schweren Prismen und schmilzt unter Violettfärbung und Zersetzung bei 237°—238°. Sie ist sehr schwer löslich in Methylalkohol, Benzol (1:1500), Aceton, Chloroform und Eisessig. In Äther und Petroläther ist sie unlöslich. In Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich. Beim Kochen mit Alkali entweicht Ammoniak.

Reduktion des Chinons $C_{19}H_{15}O_{13}N$ zum Alkohol [18]) $C_{19}H_{17}O_{12}N$.

1 g Chinon wurde in 100 ccm Eisessig mit mehr als der berechneten Menge Zinkstaub einige Zeit in der Schüttelmaschine behandelt. Die blau-violette Lösung färbte sich allmählich hellgelb. Als auch das feste Reaktionsgemisch homogene gelbe Farbe zeigte, wurde abgesaugt. Das Filtrat lieferte nach dem Verdünnen noch eine zweite Ausbeute.

Die Dauer der Reaktion lief proportional der Menge des angewandte Eisessigs. Während in diesem Versuch die Reaktionsdauer etwa 40—60 Minuten betrug, vollzog sich mit der doppelten oder dreifachen Menge Eisessig die Reaktion schon in 10—20 Minuten. Allerdings war in diesen Versuchen die Ausbeute wesentlich geringer, da der Eisessig auch nach dem Verdünnen mit Wasser noch viel Alkohol gelöst behielt.

Der entstandene Alkohol enthielt noch bedeutende Mengen Zink, chemisch gebunden, die auch durch mehrfaches Umkristalli-

---

[18]) H. Leuchs (Ber. 43 II. 1245).

sieren nicht zu entfernen waren. Die Trennung gelang jedoch vollständig, als man den feinverteilten Alkohol über Nacht in 20—25%iger Salzsäure stehen ließ. Er zeigte sich nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser absolut frei von Zink. Ausbeute 0,8 g. (80% der Theorie.)

Der Alkohol wurde in der gleichen Weise und mit derselben Ausbeute auch aus dem Aldehyd dargestellt.

Für die Analyse wurde die Substanz aus 500 Teilen heißem Methylalkohol umkristallisiert und in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 100° und 15 mm getrocknet.

0,1142 g Subst.: 0,2106 g CO_2 0,0376 g H_2O
0,1337 g Subst. (nach Zeisel): 10,05 ccm n/10 $AgNO_3$
für $C_{19}H_{17}O_{12}N$ ber.: C 50,55 H. 3,77 $(COH_3)_3$ 20,62
(M. G. 451) gef.: C 50,29 H 3,66 $(OCH_3)_3$ 23,30.

Die Substanz hat, frisch bereitet, glänzend goldgelbe Farbe, die an der Luft bald stumpf wird. Sie schmilzt bei 242—243° unter Zersetzung und vorheriger Violettfärbung. Sie ist ziemlich schwer löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, schwer in Eisessig, Benzol, Alkohol und Methylalkohol. In Alkalien ist sie mit rotvioletter Farbe löslich.

Reduktion des Nitro-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylesters.[19])

1. Versuch:

0,5 g Ester, 2 g granuliertes Zink, 20 ccm Methylalkohol und 1,6 ccm conz. Salzsäure wurden ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach einigen Minuten schon war aller Ester gelöst. Die klare, helle Lösung wurde vom Zink dekantiert und fast aller Methylalkohol verdampft. Auf Zusatz von wenig Wasser fiel das Aminchlorhydrat rötlichweiß aus. Es wurde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen, enthielt jedoch bedeutende Mengen Zink, die sich weder durch Umkristallisieren aus heißer verdünnter Salzsäure, noch durch Behandeln mit Kaliumferrocyanid vom Ester trennen ließen. Mit Kaliumferro-

[19]) H. Leuchs (Ber. 41 III. 4183).

cyanid entstand wohl eine starke weiße Fällung (in heißer stark verdünnter Salzsäurelösung), doch hatte sich hier ein Komplexsalz gebildet; die filtrierte Lösung enthielt nämlich keine Spur von Ester.

2. Versuch:

2 g Ester wurden mit den entsprechenden Mengen in der gleichen Weise zur Reaktion gebracht. Jedoch wurde das entstandene zinkhaltige, salzsaure Amin nach dem Absaugen sogleich in 200 ccm 2%ige Natriumacetatlösung aufgeschlämmt, um die Salzsäure abzuspalten. Aus dieser Aufschlämmung wurde das Amin mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Ausziehen wurde sehr schwierig gestaltet dadurch, daß große Mengen eines schweren Schlammes entstanden, die besonders die Chloroformschicht gänzlich einnahmen, sodaß der Chloroformauszug jedesmal filtriert werden mußte. Nach sechsmaligem Ausziehen war noch Amin im Schütteltrichter vorhanden. Beim Eindampfen der zuerst klaren Chloroformlösung färbte sich diese immer dunkler violett, sodaß der Versuch aufgegeben werden mußte.

Bei einem dritten Versuch wurde das in Wasser aufgeschlämmte salzsaure Amin, um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, schnell bis zur Lösung (rot) mit Natronlauge versetzt und sofort mit Essigsäure angesäuert. Durch diesen Vorgang schien das Zink vom Amin getrennt worden zu sein, denn es entstand diesmal beim Ausschütteln mit Chloroform kein Schlamm, sondern ein verhältnismäßig leicht zu behandelnder Schaum. Nach viermaligem Auszug war kein Amin mehr im Schütteltrichter nachzuweisen. Mehrmalige Versuche, den Aminophloroglucin-dicarbonsäureester durch Eindampfen der Chloroformlösung im Vakuum, Aufnehmen und Umkristallisieren aus Methylalkohol frei zu erhalten, gelangen nicht. Man erhielt stets violett gefärbte Produkte.

Dagegen gelang es, das Kondensationsprodukt dieses Aminoesters, den

Tetracarbonsäureester $C_{20}H_{19}O_{11}N$

darzustellen. Es wurde nämlich der frisch hergestellte, noch klare

Chloroformauszug mit Eisessig versetzt und durch Vakuumdestillation das Chloroform entfernt. Innerhalb 24 Stunden fiel das Kondensationsprodukt des Aminoesters in Form von farblosen langen Nadeln aus, welche man absaugte. Nach einigen Tagen konnte noch eine zweite und dritte Kristallisation abgesaugt werden. Die Gesamtausbeute belief sich auf 0,8 g (40 % der Theorie). Schmelzpunkt 235 °.

Für die Analyse wurde die Substanz aus 60 Raumteilen heißem Eisessig umkristallisiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1270 g Subst.: 0,2247 g CO_2 0,0441 g H_2O

0,1062 g Subst. (nach Zeisel): 9,05 ccm n/10 $AgNO_3$

für $C_{20}H_{19}O_{14}N$ ber.: C 48,29 H 3,82 $(OCH_3)_4$ 24,95

(M. G. 497) gef.: C 48,24 H 3,86 $(OCH_3)_4$ 26,42.

Der Tetracarbonsäureester ist farblos und schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 235—236 °. Er ist schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Essigester, etwas leichter in Eisessig, besonders in heißem. Aus letzterem kristallisiert er in Nadeln, welche strahlenförmig, von einem Mittelpunkt ausgehend, angeordnet sind.

Einwirkung von Salpetersäure auf diesen Ester $C_{20}H_{19}O_{14}N$.[20])

Es wurden 0,9 g des Diphenylaminderivates vom Schmelzpunkt 235—236 ° mit 9 ccm conc. Salpetersäure (spez. G. 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur ¼ Stunde behandelt. Es trat sogleich Lösung und Umsetzung unter Violettfärbung und starker Entwicklung nitroser Gase ein. Nach 15 Minuten wurde auf 0 ° abgekühlt und die entstandenen gelben Kristalle auf Asbest abgesaugt. Durch Verdünnen des Filtrates mit Wasser fiel eine braune amorphe Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren als der bereits oben untersuchte Aldehyd identifiziert wurde (Aussehen bronzefarben, trocken ziegelrot, Schmelzpunkt 232—235 °). — Ausbeuten: 0,3 g Lakton, 0,4 g Aldehyd.

---

[20]) H. Leuchs, Ber. 43 11, 1245.

Durch Auskochen des Laktons mit wenig Eisessig erhielt man ein schwach gelb-grün gefärbtes Produkt vom Schmelzpunkt 275—280°. Es wurde aus 3000 Teilen heißem Eisessig umkristallisiert und die erhaltenen hellgelben Nadeln mit Alkohol und Äther gewaschen. Für die Analyse wurde die Substanz in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 100° und 15 mm getrocknet.

0,0674 g Subst.: 0,1209 g CO_2 0,0203 g H_2O
0,0976 g Subst. (nach Zeisel): 7,25 ccm n/10 $AgNO_3$

für $C_{19}H_{15}O_{13}N$	ber.:	C 49,03	H 3,23	$(OCH_3)_3$	20,00
(M. G. 465)	gef.:	C 48,92	H 3,34	$(OCH_3)_3$	23,02.

In Bezug auf Schmelzpunkt, Farbe und sonstige Eigenschaften war die Substanz vollkommen identisch mit der in so geringer Ausbeute (3 %) durch Einwirken von Salpetersäure auf den Phloroglucin-dicarbonsäureester erhaltenen. Das Lakton schmilzt bei 282° unter Zersetzung, ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten noch in kochendem Eisessig (1 : 3000). In Alkalien löst es sich sehr leicht.

Vorliegende Arbeit führte ich in der Zeit von Januar 1923 bis Januar 1924 im 1. chemischen Institut aus.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Leuchs, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, und mir im Verlauf derselben seine wertvolle Unterstützung zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.